

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭56-143416

⑩ Int. Cl. ³ G 02 F 1/17 C 09 K 9/00 G 09 F 9/00	識別記号 厅内整理番号 7267-2H 7229-4H 6865-5C	⑬ 公開 昭和56年(1981)11月9日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	---	---

(全 6 頁)

④ エレクトロクロミック表示素子

② 特 願 昭55-46771
 ② 出 願 昭55(1980)4月11日
 ⑦ 発明者 佐藤弘次
 茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社

茨城電気通信研究所内

⑦ 発明者 村瀬啓
 茨城県那珂郡東海村大字白方字
 白根162番地日本電信電話公社
 茨城電気通信研究所内
 ⑦ 出願人 日本電信電話公社
 ⑦ 代理人 弁理士 中本宏

明細書

1. 発明の名称 エレクトロクロミック表示素子

2. 特許請求の範囲

(1) ピオローゲン系化合物を用いる溶液型エレクトロクロミック表示素子において、電極が平均表面粗さ約 0.3 μm 以下の貴金属電極であることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

3. 発明の詳細な説明

本発明はピオローゲン系エレクトロクロミック化合物を用いる溶液型エレクトロクロミック表示素子に関するもの。

従来からピオローゲン系エレクトロクロミック化合物を用いる溶液型エレクトロクロミック表示素子は低電圧、低消費電力で駆動でき、かつ着色が鮮やかでコントラストも高く、更に視界依存性が少ないため、時計、電卓等の表示素子への応用が試みられている。しかしながら着色種であるピオローゲンカチオンラジカル膜が系内の不純物と反応したり構造変化を受けて劣

化しやすいという重大な欠点があるため、未だ実用化されてなく、したがつて、耐劣化性のあるエレクトロクロミック材料又は素子構造等の研究が行なわれている。又一面電極材料としてはネサ等の透明電極及び金、白金、銀等の貴金属をめつき、蒸着、スパッタリング等の手段により形成した電極が用いられるが、素子のインピーダンスは一般に極めて低いため (2 Ω ~ 10 Ω)、電極抵抗の高い (数十 Ω / 口) 透明電極よりは、電極抵抗の無視できる貴金属電極を用いる方が、電極内での電圧降下及び電極副反応を避ける上で有利である。

ところで、この種のピオローゲン系エレクトロクロミック表示素子は、具体的には本発明者等が既に提案したように、第1図に示す着色むらが少ない表示を低電圧で生成でき、かつ大型の表示素子を可能とするプリント板技術を用いて作製しためつき金属電極を用いるエレクトロクロミック表示素子が知られている。第1図において 1 は表示電極、2 は対向電極、3 はスル

ローゲン三量体（ただし前記一般式においてRはベンジル基、XはBr₂である化合物）0.05MとKBr 0.6Mを溶解した水-メチルアルコール（9:1）溶液を脱酸素後、前電解を行なつて注入した。注入口は摺合せガラス栓で封じ、その周囲を外から接着剤で補強した。

この表示素子の素子インピーダンスは5Ωであるが、0.3Vで10⁴回程度前駆動を行なうと次第に3Ω程度に減少する。こうした前駆動は素子の安定駆動にとつて必要である。以後電圧を0.1Vに減らして繰り返し着色・消色を行ない、着色時に流れる電荷量Q（着色量はQに比例する）をデジタルクーロンメーターで測定することにより寿命特性を調べた。第4図はこの結果を電荷量と繰り返し回数との関係で示したもので、△のグラフは本実施例の研磨後の電極を使用した素子の場合、○のグラフは比較例として研磨前の電極を使用した素子の場合を示す。第4図から明らかのように、電極研磨をしない素子では5×10⁴回で汚染物が生成し、

あり、又表示濃度の経時変化もほとんどなかつた。

以上説明したように、ビオローゲン系エレクトロクロミック表示素子において、平均粗さ0.3μm以下に十分表面の平滑度を上げた貴金属電極を用いると、電極汚染物が生成せず、繰り返し表示寿命が2～10倍程度向上し、かつ着色呈の経時変化を抑制できる利点がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の表示素子の基本構成を示す上面図及び断面図、第2図は本発明の実施例1の表示素子の電極パターンを示す上面図、第3図は実施例1の金電極の表面の研磨前の平均粗さ及び研磨後の平均粗さを示す測定図、第4図は実施例1の表示素子の表示寿命特性を示すグラフ、第5図は実施例2の表示素子の電極パターンを示す上面図である。

図中 1 … 表示電極

2 … 対向電極

3 … スルーホール部分

10⁴回で識別に必要な電荷量1mA/cm²を割り、かつ着色量が時間的に大幅に変動する。一方本発明の素子では汚染物の発生がほとんど観測されず、5×10⁶回程度にまで寿命が伸び、かつ着色量の経時変化も抑制できた。

実施例2

実施例1と同様にして第5図に示す時計表示用パターンを製作した。第5図において1は表示電極、2は対向電極、10はコネクター部分である。

スルーホール部分をエポキシ樹脂で密封した後、表面を研磨し、2μmの#1めつきの後、金めつきを6μm施した。こうして作成した金電極表面をイオンエッティング装置を用いて研磨した。エッティング条件はAr 5×10⁻³Torr, 1KV, 1mA/cm²でエッティング速度約1000Å/分であつた。こうして1μmエッティングした平均粗さ0.1μmの金電極を用いて、実施例1と同様にして表示素子を作成した。この素子は電極汚染物が生成せず繰り返し表示寿命は10⁷回で

4 … 裏面リード線

5 … 下部プラスチック基板

6 … スペーサー

7 … 上部ガラス基板

8 … 注入口

9 … エレクトロクロミック溶液

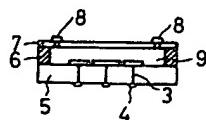
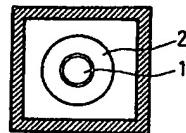
10 … コネクター部分

特許出願人 日本電信電話公社

代理人 中本宏

第1図

特開昭56-143416(5)

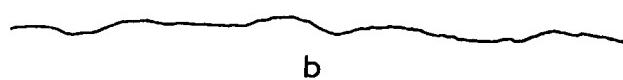


第3図



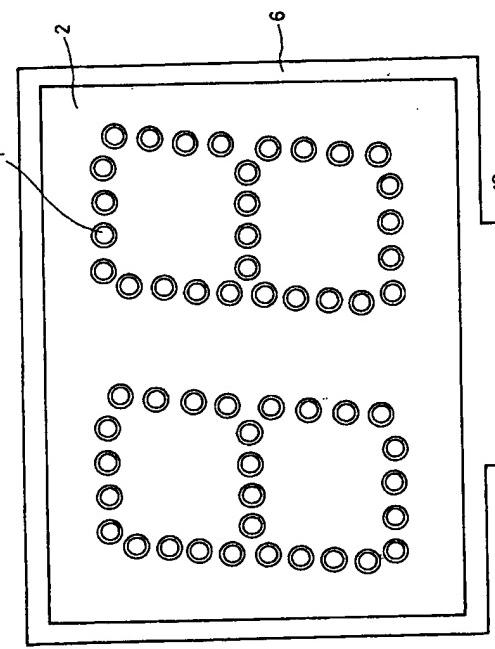
a

0.5 μm
↑
20 μm

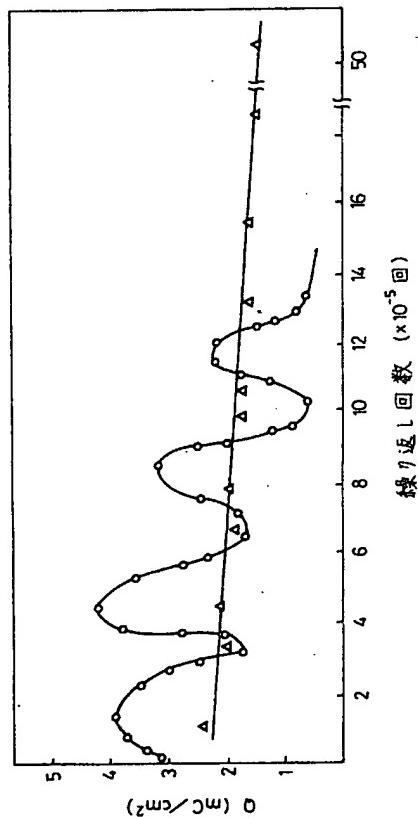


b

第2図

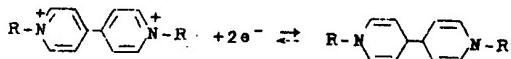


第4図



寿命が向上する。

- (2) 電極表面に凹凸部分があると、電圧印加の際、その部分に電界の集中が起り次のような望ましくない副反応が起きる。



この反応は可逆性が極めて遅いため電極汚染の原因となる。したがつて電極表面の平滑度向上により表示素子寿命が向上する。

- (3) 以上の点からみて着色量の経時変化は(1), (2)両方の寄与が考えられる。

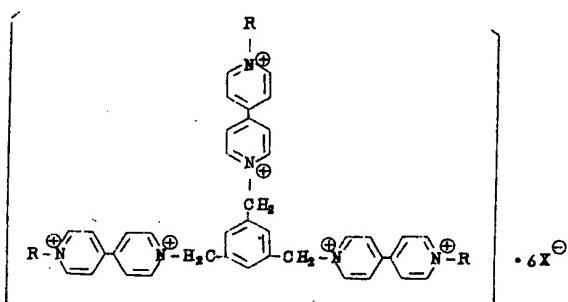
本発明の表示素子の構成の一例は、基本的には第1図に示す構成を有するが、これを多数結合した表示素子を含むものである。貴金属電極材料としては、金、銀及び白金族元素が挙げられるが、具体的には金、銀及び白金である。これら貴金属電極材料による電極の形成は前記しためつきの外、蒸着、スパッタリング、圧延等の手段により行なわれる。

平滑度の高い電極を得るためにには、例えば第

特開昭56-143416(3)

1図に示した表示素子の製作工程においては工程(1)の後に銅パターン表面を十分研磨した後にめつき処理を行なうことにより、又、工程(2)のめつき処理の後に表面研磨を行なうことにより達成される。そして両方を組み合わせると更に平滑度の良い電極を得ることができる。電極研磨の手法としてはバフ研磨、パルス研磨、ベルト研磨等の機械研磨の外、電解研磨、化学研磨等の湿式研磨及びイオンエッティング、スパッタエッティング、プラズマエッティング等の基板加工技術が適用される。

本発明において使用されるビオローゲン系化合物の例としては前記式に示す化合物及び一般式



(式中Rは炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子又は安定な陰イオンをつくる原子団を示す)で表わされる1分子中にビオローゲン基を3個含む化合物(以下ビオローゲン三量体という)

が挙げられる。

次に本発明を実施例について説明するが、本発明はこれによりなんら限定されるものではない。

実施例1

両面銅張りガラスエポキシ樹脂基板を用い、第2図に示す2桁の7セグメント数字表示用電

極パターンを第1図について述べた製作工程に従つて製作した。第2図において1は表示電極、2は対向電極、6はスペーサー、10はコネクター部分で、各セグメントを構成する4個の円形電極は裏面で導通されており、リード線は各セグメント毎に1本でよい。

スルーホール部は銅線で埋め込み、この後銅表面をエメリ紙(#600～#1500)で研磨した。H1めつきを2μmした後金を6μmめつきして金電極を得た。次に表面を1.5μmバフ研磨することによってほぼ鏡面に近い表面を実現することができた。表面粗さ計(TAYLOR-HOBSON社: TALYSTEP)で測定した研磨前の表面状態を第3図(a)は未研磨金めつき面、(b)は研磨金めつき面)に示すが、このようにバフ研磨により平均粗さ0.2μmの平滑度が得られた。このようにして製作した電極基板に厚さ5μmのガラススペーサーと注入口を持つ厚さ1.5μmの上部ガラス基板をエポキシ系接着剤で接着して表示セルを構成した。このセルにビオ

一ホール部分、4は裏面リード線、5は下部プラスチック基板、6はスペーサー、7は上部ガラス基板、8は注入口、9はエレクトロクロミック溶液である。第1図に示す表示素子はエレクトロクロミック表示素子の基本型の一例であり、この表示素子の製作工程は下記のとおりである。

- (1) 西面鋼張り積層板の切り出し
- (2) スルーホール穴あけ
- (3) スルーホールめつき
- (4) 表面表示パターン及び裏面リード線の加工
- (5) スルーホール部の穴埋め（導電性金属又は樹脂）
- (6) Niめつき（厚さ約2μm）
- (7) 金、白金、銀等の貴金属めつき（厚さ4μm～10μm）
- (8) スペーサー及び上部ガラス基板の使用による表示セルの組立て
- (9) ピオローゲン材料、支持電解質、アルコール、水からなるエレクトロクロミック溶液の

ジカル塩〔II〕となり電極上に付着して表示状態となるものである。したがつて電極汚染及び着色量の経時変化を避けるためには、表示材料及び駆動方法のみならずピオローゲン系エレクトロクロミック表示に適した電極を作成することが非常に重要である。

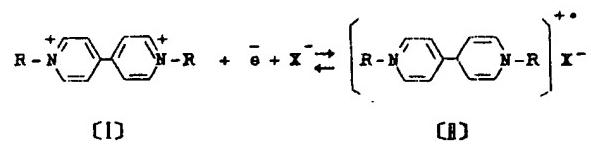
本発明は前記知見に基いてなされたもので、その目的は電極汚染物の生成を防止して表示寿命特性を向上させかつ表示濃度の経時変化のないエレクトロクロミック表示素子を提供することである。

前記本発明の目的を達成するピオローゲン系化合物を用いる溶液型エレクトロクロミック表示素子は、電極が平均表面粗さ0.3μm以下の貴金属電極により構成されることを特徴とする。

本発明について具体的に説明すると、前記第1図に示す表示素子及びその製作工程により得られた貴金属電極の表面の平滑度は、直読式触針法（JIS-B0655）により測定した平均表面粗さ（JIS-B0655）により評価して

封入。

前記表示素子の劣化について、本発明者等は前記表示素子の構成及び製作工程を多角的に検討した結果、次の現象及び問題点を心得した。すなわち素子劣化は主に電極汚染としてあらわれ、長期間繰り返し着色消色を行なうと電極上に劣化物が蓄積されてくる。又ピオローゲン系エレクトロクロミック表示素子では着色消色を繰り返す内に、得られる表示濃度が経時変化するという問題点があり、実際の素子として用いる場合、是非ともその解決が必要である。更にピオローゲン材料は次式



で示めされるように電極上で電子を受授することにより着色・消色を行なう、すなわち非着色種であるピオローゲン2価カチオン〔I〕が陰電極上で電子を受け取り着色種であるカチオンラ

約0.5μm以上であることが観察された。そこで電極表面の平滑度を研磨により向上し、その向上された平滑度の電極を組み込んだ表示素子について表示効果を観察したところ、電極汚染物の生成及び表示濃度の経時変化の低減傾向が認められた。そして電極の平均表面粗さを約0.5μm以下とした場合、平均表面粗さが約0.5μmの電極の場合に比較して電極汚染物の発生が著しく減少し、繰り返し表示寿命が数倍から10倍程度に向上すると共に表示濃度（着色量）の経時変化現象も著しく低減することが認められた。

前記の効果が達成される理論的根拠は必ずしも明らかでないが、次の理由が考慮される。

- (1) 電極表面に微小な凹凸が多いと、着色種であるピオローゲンラジカル塩が凹凸部にトラップされてしまい、逆電圧を印加しても正常に溶液中に拡散し難くなり、電極汚染物として蓄積される。したがつて電極表面の平滑度を上げると電極汚染物が減少し表示素子

* 5 図

